

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | |
|--|--|
| <p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C09J 175/04, C09D 175/04 C09J 163/00, C09D 163/00 H01B 3/30, 3/40 // C09J 175/04</p> | <p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/18071</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. November 1991 (28.11.91)</p> |
| <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/00861</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 8. Mai 1991 (08.05.91)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 40 15 858.6 17. Mai 1990 (17.05.90) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BOLTE, Gerd [DE/DE]; Wiener-Neustädter-Straße 113, D-4019 Monheim (DE). HENKE, Günther [DE/DE]; Espenstraße 34, D-4040 Neuß (DE). BRÜNINGHAUS, Ulrike [DE/DE]; Ratelbeckerweg 3, D-4006 Erkrath (DE).</p> | <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p> |
| <p>(54) Title: DISPERSION-BASED HEAT-SEAL COATING</p> <p>(54) Bezeichnung: HEISSIEGELBESCHICHTUNG AUF DISPERSIONSBASIS</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The description relates to reactive systems for bonding and/or coating substrates, especially for heat-seal coatings, based on aqueous dispersions of an epoxy-curable resin (I) and epoxy compounds as the hardening agents (II). The use of polyurethane polymers with functional groups reactive to epoxies as the hardenable resin (Ia) results in monolithic heat-seal-coated substrates which may, for instance, be further processed to provide flexible printed circuits.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Beschrieben werden Reaktivsysteme zum flächigen Verbinden und/oder Beschichten von Substraten, insbesondere für Heißsiegelbeschichtungen, auf Basis wäßriger Dispersionen, eines mit Epoxiden härtbaren Harzes (I) und von Epoxidverbindungen als Härter (II). Durch den Einsatz von Polyurethanpolymeren mit gegenüber Epoxiden reaktiven funktionellen Gruppen als härtbares Harz (Ia) können blockfeste heißsiegelbeschichtete Substrate hergestellt werden, die beispielsweise zur Herstellung flexibler gedruckter Schaltungen weiterverarbeitet werden können.</p> | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | ES | Spanien | ML | Mali |
| AU | Australien | FI | Finnland | MN | Mongolei |
| BB | Barbados | FR | Frankreich | MR | Mauritanien |
| BE | Belgien | GA | Gabon | MW | Malawi |
| BF | Burkina Faso | GB | Vereinigtes Königreich | NL | Niederlande |
| BG | Bulgarien | GN | Guinea | NO | Norwegen |
| BJ | Benin | GR | Griechenland | PL | Polen |
| BR | Brasilien | HU | Ungarn | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | IT | Italien | SD | Sudan |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | JP | Japan | SE | Schweden |
| CG | Kongo | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SN | Senegal |
| CH | Schweiz | KR | Republik Korea | SU | Sowjet Union |
| CI | Côte d'Ivoire | LI | Liechtenstein | TD | Tschad |
| CM | Kamerun | LK | Sri Lanka | TG | Togo |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | | |
| DK | Dänemark | MG | Madagaskar | | |

Heißsiegelbeschichtung auf Dispersionsbasis

Die Erfindung betrifft zweikomponentige, filmbildungsfähige Reaktivsysteme zum flächigen Verbinden und/oder Beschichten von Substraten, insbesondere für Heißsiegelbeschichtungen, auf Basis wäßriger Dispersionen

- mindestens eines mit Epoxiden härtbaren Harzes (I) und
- von Epoxidverbindungen als Härter (II)

und deren Verwendung. Desweiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Verbunden sowie klebstoffbeschichteten Substraten.

Zur Herstellung von Laminaten und Verbunden, insbesondere jedoch für die Herstellung von Basismaterialien für flexible gedruckte Schaltungen, werden spezielle Klebstoffsysteme benötigt. Die Anforderungen an derartige Systeme sind sehr hoch, da zum einen schwierig zu verklebende Materialien wie z.B. Kupferfolien mit Polyimidfolien zu verbinden sind, andererseits die Verbunde flexibel sowie weitest-

...

gehend hitzeresistent sein sollen. Dem Fachmann sind für derartige Zwecke lösungsmittelhaltige Klebstoffsysteme auf Basis modifizierter Polyurethan-, Polyester-, Acrylat- und Epoxidharze bekannt. Neben der grundsätzlichen Lösungsmittelproblematik haben derartige Systeme oftmals den Nachteil, daß die Aushärtezeiten viel zu lang sind, z.B. bis zu 14 Tagen bei Polyurethanklebstoffsystemen, oder die Aushärte-temperaturen zu hoch sind, z.B. bis zu 240°C bei Epoxidharz- oder Acrylat-Systemen. Zur Beseitigung der Lösungsmittelproblematik wurden wasserbasierte Systeme entwickelt. So sind aus der JP 87/153371 sowie aus der JP 85/118781 Klebstoffe für flexible gedruckte Schaltungen auf wäßriger Basis bekannt, die Dispersionen von Acrylat-(Co)-polymeren und von Epoxidverbindungen enthalten. Ein wesentlicher Nachteil derartiger Systeme sind die relativ langen Aushärtezeiten, z.B. 16 Stunden bei 130°C bei der JP 87/153371. Aus der JP 87/112676 sind wäßrige Polyurethanklebstoffe bekannt auf Basis Polyurethandispersionen (A) erhalten aus Polytetramethylenglykol (MG 400 bis 2000), einem organischen Diisocyanat und einer Dimethylolcarbonsäure sowie Hydrazin oder Dihydraziden als Kettenverlängerungsmittel neutralisiert mit tertiären Aminen und einer wasserlöslichen Verbindung (B) mit 2 oder mehr Epoxid- oder Aziridinringen pro Molekül. Wenn auch als Beispiel angeführt wird, daß verschiedene Folien mit diesem Klebstoff miteinander verbunden werden können, z.B. PET und Polypropylen, so findet der Fachmann keinen Hinweis darauf, daß sich derartige Klebstoffe für Heißsiegelbeschichtungen eignen könnten. Des weiteren finden sich keine Hinweise auf die Herstellung blockfesten Beschichtungen sowie auf die spezielle Verwendung zur Herstellung von flexiblen gedruckten Schaltungen.

Aufgabengemäß sollen wasserbasierte Reaktivsysteme zur Verfügung gestellt werden, die in der Lage sind, auch bei schwierig zu verbindenden Substraten wie Polyimiden hohe Haftfestigkeiten zu erreichen. Darüber hinaus soll eine hohe Flexibilität, ein hoher Iso-

...

lationswiderstand, eine hohe Temperaturstabilität sowie eine gute Lötbadbeständigkeit gewährleistet sein. Die Aushärtezeit soll relativ kurz und die Aushärtetemperatur unter 200°C liegen. Des weiteren soll die besondere Forderung der Blockfestigkeit erfüllt werden können. Darunter ist die Nicht-Klebrigkeit eines Films bei üblichen Raum- und Lagertemperaturen zu verstehen, der durch Beschichtung eines Substrats mit dem erfindungsgemäßen Reaktivsystem und anschließendem Trocknen hergestellt wurde. Es soll darüber hinaus eine neue Rohstoffbasis bzw. eine andere Polymerenklasse als Ausgangsmaterial für derartige Systeme erschlossen werden.

Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch zweikomponentige, filmbildungsfähige Reaktivsysteme zum flächigen Verbinden und/oder Beschichten von Substraten, insbesondere für Heißsiegelbeschichtungen, auf Basis wäßriger Dispersionen mindestens eines mit Epoxiden härtbaren Harzes (I) und von Epoxidverbindungen als Härter (II), dadurch gekennzeichnet, daß als härtbares Harz (Ia) Polyurethanpolymere mit gegenüber Epoxiden reaktiven funktionellen Gruppen und gewünschtenfalls weitere Harze enthalten sind.

Das erfindungsgemäße zweikomponentige Reaktivsystem erhält also Dispersionen eines mit Epoxiden härtbaren Harzes (I) sowie dispergierte Epoxidverbindungen als Härter (II). Im Unterschied zu den weiter oben genannten beiden japanischen Anmeldungen besteht das in (I) enthaltene härtbare Harz (Ia) aus Polyurethanpolymeren mit gegenüber Epoxiden reaktiven funktionellen Gruppen. Als reaktive funktionelle Gruppen sind insbesondere Amino-, Carboxyl- und/oder Hydroxylgruppen geeignet. Bevorzugt sind Carboxylgruppen. Derartig modifizierte Polyurethanpolymere sind dem Fachmann bekannt.

Grundsätzlich gibt es eine Vielzahl von Grundstoffen, die für die Herstellung von Polyurethanen geeignet sind. Grob lassen diese sich in die sogenannte Polyolkomponente und die sogenannte Isocyanatkom-

...

ponente unterteilen. Bei den Polyolen sind Polyesterpolyole, Polyetherpolyole und Polyesterpolyetherpolyole von besonderer Bedeutung. Im Sinne der Erfindung werden Polyurethane auf Basis von Polyesterpolyolen bevorzugt. Diese erhält man im allgemeinen durch Umsetzung mehrfunktioneller Alkohole mit mehrfunktionellen Carbonsäuren. Geeignete Isocyanate zur Herstellung von Polyurethanen sind beispielsweise aliphatische, aromatische und/oder alicyclische mehrfunktionelle Isocyanate. Exemplarisch seien 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), Toluylendiisocyanat (TDI) und Tetramethylxyloldiisocyanat (TMXDI) genannt. Weitere Hinweise zu dem breiten Spektrum an geeigneten Polyol- und Isocyanatkomponenten kann der Fachmann der einschlägigen Fach- und Patentliteratur zu Polyurethanen entnehmen, so beispielsweise der veröffentlichten europäischen Anmeldung 354 471. Auch der dort angeführte Schritt der Kettenverlängerung ist möglich. Allerdings sollten, ebenfalls aus den dort angeführten Gründen der physiologischen Unbedenklichkeit, keine Kettenverlängerungsmittel eingesetzt werden, die physiologisch bedenklich sind wie beispielsweise Hydrazin, Diaminodiphenylmethan oder die Isomeren des Phenyldiamins sowie die Carbohydrazide oder Hydrazide von Dicarbonsäuren.

Auch die Einführung der genannten, gegenüber Epoxiden reaktiven funktionellen Gruppen in das Polymergerüst ist dem Fachmann prinzipiell bekannt. So sind beispielsweise hydroxylgruppenhaltige Polyurethane dadurch zu erhalten, daß bei der Umsetzung von Polyol- und Isocyanatkomponente ein Verhältnis von OH- zu NCO-Gruppen gewählt wird, das größer 1 ist. Carboxylgruppen lassen sich z.B. einfügen, indem man der Polyolkomponente vor Umsetzung mit der Isocyanatkomponente einen Teil an Dihydroxycarbonsäuren zufügt. Geeignete aminogruppenhaltige Polyurethane lassen sich beispielsweise durch Umsetzung von isocyanatgruppenenthaltenden Polyurethanen mit mehrfunktionellen Aminoverbindungen herstellen, wenn die Isocyanatgruppen im Unterschuß vorliegen. Weitere Hinweise zur Einführung

...

derartiger funktioneller Gruppen, insbesondere der im Sinne der Erfindung besonders bevorzugten Carboxylgruppen lassen sich ebenfalls der bereits genannten veröffentlichten europäischen Anmeldung entnehmen.

Die geeigneten Polyurethanpolymeren können auch unterschiedliche gegenüber Epoxiden reaktive Gruppen enthalten. Geeignet sind jedoch insbesondere solche, bei denen die Summe aus Säurezahl, OH-Zahl und Aminzahl im Mittel 0,1 bis 40 beträgt. Besonders geeignet sind Polyurethanpolymere, bei denen die genannte Summe im Bereich von 0,3 bis 20 liegt. Bevorzugt wird ein Bereich von 0,5 bis 5. Es werden grundsätzlich solche Polyurethane erfindungsgemäß bevorzugt, die jeweils mindestens im Mittel zwei gegenüber Epoxiden reaktive funktionelle Gruppen enthalten. Bei derartigen Polymeren sind jene in besonderer Weise geeignet, bei denen diese reaktiven Gruppen endständig angeordnet sind. Bezüglich der anwendungstechnischen Eigenschaften, insbesondere der Flexibilität und Haftfestigkeit, werden bevorzugt Polyurethane eingesetzt, die ein mittleres Molekulargewicht von etwa 7.000 bis 50.000 aufweisen. Besonders gute Ergebnisse werden mit Polyurethanen mit einem mittleren Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 30.000 erreicht. Mit mittlerem Molekulargewicht ist in diesem Zusammenhang sowie im folgenden das Gewichtsmittel gemeint.

Geeignete Epoxidverbindungen sind dem Fachmann aus der Patentliteratur und auch aus Enzyklopädien bekannt. So ist z.B. im Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 10, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1974, S. 563 ff. ausführlich die Herstellung von Epoxiden, deren Eigenschaften und Verwendung beschrieben. Zu den technisch wichtigsten Epoxidverbindungen zählen solche auf Basis von Bisphenol-A und/oder Novolak. Neben diesen sind auch heterocyclische Epoxide besonders geeignet. Erfindungsgemäß werden Epoxidharzdispersionen eingesetzt. Prinzipiell sind alle dispergier-

...

baren Epoxidharze geeignet. Dies gilt sowohl für emulgatorhaltige Dispersionen, als auch für entsprechende selbstemulgierende Systeme. Auch Epoxidverbindungen wie Triglycidylisocyanurat, Polyethylenglycoldiglycidylether oder Sorbitolpolyglycidylether sind geeignet. Anstelle der dispergierbaren Epoxidharze können ganz oder teilweise auch wasserlösliche Epoxidverbindungen eingesetzt werden. Die erfindungsgemäß geeigneten Epoxide enthalten bevorzugt im Mittel mindestens zwei Epoxygruppen. Besonders bevorzugt sind Epoxidverbindungen mit einem Epoxidäquivalent im Bereich von 100 bis 4.000. Dabei wird unter einem Epoxidäquivalent die Menge in Gramm verstanden, die ein Mol Epoxid enthält. Besonders gute Ergebnisse werden mit Epoxidverbindungen erhalten, bei denen dieser Wert zwischen 150 und 600 liegt.

In einer bevorzugten Variante der Erfindung enthält die Dispersion eines mit Epoxiden härtbaren Harzes (I) neben den bereits näher beschriebenen Polyurethanen (Ia) als weiteres härtbares Harz (Ib) Acrylat- und/oder Methacrylat-Homo- oder -Copolymere mit Carboxyl- und/oder Methylolgruppen in dispergierter Form. Derartig modifizierte (Meth-)Acrylatpolymere sind dem Fachmann bekannt. Für die Herstellung derartiger Polymere seien als geeignete (Meth-)Acrylate beispielhaft Acrylsäure und Methacrylsäure sowie deren Salze und Ester genannt. Vorzugsweise enthält die Alkoholkomponente dieser Ester 1 bis 6 C-Atome. Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Polymerdispersionen bzw. -emulsionen kann der Fachmann zweckmäßigerweise auf solche zurückgreifen, die durch Emulsionspolymerisation hergestellt wurden. Selbstverständlich können die genannten Monomeren auch mit anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren (co)polymerisiert werden soweit diese copolymerisierbar sind. Derartig geeignete Monomere sind alle diejenigen, die ethylenisch ungesättigte bzw. vinylische Gruppen enthalten.

...

Zu den Vinylverbindungen zählen z.B. das Vinylchlorid sowie die Vinylderivate wie Vinylacetat, Vinylpropionat aber auch Vinylfettsäureester wie Vinylaurat und desweiteren Vinylalkohol. Geeignete Styrolverbindungen sind Styrol, Halogenstyrole wie Chlorstyrol, Fluorstyrol und Jodstyrol, Alkylstyrole wie Methylstyrol und 2,4-Diethylstyrol, Cyanostyrole, Hydroxystyrole, Nitrostyrole, Aminostyrole und/oder Phenylstyrole. Zu den geeigneten Derivaten der Acrylverbindungen zählt beispielsweise auch Acrylnitril. Die in den vorstehend beschriebenen Polymeren erfindungsgemäß enthaltenen Carboxylgruppen lassen sich beispielsweise durch die Mitverwendung von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure als Monomere bei der Polymerisation einfügen. Methylolgruppen erhält man beispielsweise durch die Mitverwendung von Hydroxystyrolen oder durch Einpolymerisieren von Vinylacetat und anschließender Verseifung.

Wie bereits erwähnt, ist dem Fachmann seit langem bekannt, daß derartige Monomere sich unter den Bedingungen der Emulsionspolymerisation in einem wäßrigen Medium zu Polymeren addieren lassen wie beispielsweise im genannten Ullmann, Band 19, S. 11-21, S. 132 ff. und S. 370-373 sowie in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 6, Wiley & Sons, New York 1986, S. 1-51 beschrieben. Zu den geeigneten Monomeren zählen z.B. Vinylverbindungen, die bereits angeführten Acrylate sowie entsprechende Derivate.

Als geeignete Polymere im Sinne der Erfindung seien beispielsweise (Meth)acryl-Styrol-Acrylnitril-Copolymere oder Butylmethacrylat-Acrylnitril-Copolymere genannt. Geeignet sind auch die Homopolymeren der Acrylsäure sowie der Methacrylsäure. Besonders bevorzugt werden vorstehend beschriebene Polymere, wenn sie ein mittleres Molekulargewicht von 50.000 bis 300.000 aufweisen. Im Sinne der Erfindung bevorzugt sind solche Homo- oder Copolymeren, deren Summe von Säurezahl und OH-Zahl im Bereich von 1 bis 40 liegt. Besonders gute Er-

...

gebnisse weisen die genannten Polymeren auf, wenn diese Summe zwischen 3 und 15, insbesondere jedoch im Bereich von 4 bis 10 liegt.

Eine besondere Bedeutung kommt hinsichtlich der anwendungstechnischen Ergebnisse dem Verhältnis der härtbaren Harze zu. Vorzugsweise kann das Gewichtsverhältnis der härtbaren Harze (Ia) zu (Ib) im Sinne der Erfindung im Bereich von 100 : 0 bis 20 : 80 liegen. Grob gesagt gilt dabei die Regel, daß mit erhöhtem Polyurethananteil der aus dem Reaktivsystem entstehende Film flexibler wird, während durch Erhöhung des Anteils des anderen härtbaren Harzes die Temperaturstabilität begünstigt wird. Schon ein relativ kleiner Anteil an (Ib) führt zu deutlich verbesserten Werten hinsichtlich der letztgenannten Eigenschaft. Ein bevorzugter Bereich liegt deshalb zwischen 99 : 1 bis 25 : 75. Ein besonders optimaler und deshalb bevorzugter Bereich von (Ia) zu (Ib) liegt zwischen 98 : 2 bis 50 : 50. Die genannten Verhältnisse beziehen sich auf den Festkörpergehalt der Dispersion.

Ebenfalls von besonderer Bedeutung ist das Verhältnis von härtbarem Harz (I) zu Härter (II). Die Verhältnisse der einzelnen Komponenten zueinander sowie die Spezifikation dieser Komponenten beeinflussen selbstverständlich im gegenseitigen Wechselspiel die anwendungstechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Reaktivsysteme bzw. der daraus gebildeten Filme. So lassen sich über das Verhältnis der Mengen der einzelnen Komponenten sowie der Molekulargewichte und Funktionalitäten der Komponenten Reaktivsysteme innerhalb eines breiten Spektrums anwendungstechnischer Eigenschaften formulieren. So können sowohl Formulierungen mit einer hohen Anfangsklebrigkeit als auch solche, die eine besonders blockfeste Beschichtung ergeben komponiert werden. Das Gewichtsverhältnis von Harz (I) zu Härter (II) kann daher in einem bevorzugten Bereich von 1 : 5 bis 10 : 1 variieren. Insbesondere ist ein Bereich von 1 : 1 bis 5 : 1 bevorzugt, in dem optimale Resultate erzielt werden.

...

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung können in den Reaktivsystemen neben den Dispersionen von Harz (I) und Härter (II) auch übliche Zusatzstoffe bis zu einer Gesamtmenge von 30 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfestkörpergehalt des Reaktivsystems, enthalten sein. Einige übliche Zusatzstoffe werden im folgenden beispielhaft angeführt. Es können Katalysatoren wie beispielsweise tertiäre Amine oder Phosphorsäure bzw. deren Derivate enthalten sein, vorzugsweise bis zu 1 Gew.-%. Haftvermittler wie Silane, Titanate und Zirkonate können einen Anteil bis zu 1 Gew.-% aufweisen. Um die Oberfläche bei der Filmbildung lange offen zu halten, können hochsiedende Lösungsmittel bis zu 5 Gew.-% zugesetzt werden. Entschäumer und Benetzungshilfen sind üblicherweise bis zu 2 Gew.-% enthalten. Als Vernetzer bzw. Benetzungshilfe können beispielsweise Säureanhydride oder auch Styrol-Maleinsäureanhydrid-Harze bis zu 10 Gew.-% enthalten sein. Für besondere Anforderungen kann ein Flexibilisator, beispielsweise NBR-Kautschuk mit einem Molekulargewicht von 30.000 bis 200.000 bis zu 10 Gew.-% zugesetzt werden. Als Weichmacher können Polyester mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 600 bis 15.000 oder auch Glykolether bis zu 5 Gew.-% enthalten sein. Weitere mögliche Zusatzstoffe wie Flammschutzmittel, Konservierungsmittel usw. sowie deren wirksame Mengen sind dem Fachmann aus der Literatur bekannt und werden hier nicht weiter aufgeführt. Auch die vorstehend gemachten Gewichtprozentangaben beziehen sich auf den Gesamtfestkörpergehalt des Reaktivsystems. Dieser liegt vorzugsweise im Bereich von 30 Gew.-% bis 75 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 40 Gew.-% bis 65 Gew.-%.

Mittels der erfindungsgemäßen Reaktivsysteme lassen sich klebstoffbeschichtete Substrate herstellen, wie sie beispielsweise zur Herstellung flexibler gedruckter Schaltungen geeignet sind. Dabei wird so vorgegangen, daß das Reaktivsystem nach innigem Vermischen der Dispersionen von Harzen (I) und Härter (II) auf das Substrat, beispielsweise eine Metallfolie wie Kupferfolie, aufgetragen wird. Dies

...

kann durch Walzen, Sprühen, Streichen, Rakeln oder Tauchen vorgenommen werden. Die Schichtdicke des aufgetragenen Reaktivsystems beträgt dabei im allgemeinen 15 bis 40 μm . Bevorzugt ist eine Schichtdicke von 20 bis 25 μm . Anschließend wird das so beschichtete Substrat bei einer Temperatur getrocknet, die unterhalb der Reaktivierungstemperatur liegt. Die Trocknungstemperatur sollte also 120°C nicht oder nicht wesentlich überschreiten. Die Trocknung kann beispielsweise in üblichen Trockenkanälen erfolgen. Bei einem gängigen Trockenkanal von 4 m Länge kann beispielsweise bei Temperaturen von 120°C und einem Durchsatz von etwa 4000 m³ Luft pro Stunde bei der erfindungsgemäßen Beschichtung von Folien mit Foliengeschwindigkeiten von 5 bis 10 Meter pro Minute gearbeitet werden. Man erhält so ein klebstoffbeschichtetes Substrat welches blockfest ist, d.h. bei normalen Lager- und Raumtemperaturen nicht klebrig ist.

Gegenüber dem bisherigen Stand der Technik bieten derartige blockfeste Systeme den Vorteil, daß zur Lagerung das Substrat auf der beschichteten Seite nicht durch eine zusätzliche Schutzfolie abgedeckt werden muß. Erfindungsgemäß beschichtete Folien können so in Form von schutzschicht- bzw. deckfolienfreien Rollen gelagert werden. Bei der Weiterverwendung dieser erfindungsgemäß hergestellten beschichteten Substrate entfällt somit auch der Arbeitsschritt des Entfernens der Schutz- bzw. Abdeckfolie. Derartig erfindungsgemäß beschichtete Substrate können in einem Verfahren zur Herstellung von Laminaten bzw. Verbunden weiterverarbeitet werden. Dazu werden diese mit einem weiteren Substrat heißverpreßt. Darunter versteht man, daß das klebstoffbeschichtete Substrat durch Hitze reaktiviert wird und durch Druck mit dem anderen Substrat flächig verbunden wird und anschliessend die Aushärtung erfolgt. Der Preßdruck beim Vorgang des Heißverpressens liegt maschinenabhängig und abhängig von den herzustellenden Laminaten bzw. Verbunden üblicherweise im Bereich von 5 bis 200 bar. Die Einstellung des für die jeweilige Kombination optimalen Drucks liegt im Erfahrungsbereich des Fachmanns.

...

Reaktivierung und Aushärtung erfolgen vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 100°C bis 170°C. Ein weiterer Vorteil der Erfindung liegt hier in den geringen Aushärtezeiten, die im Bereich von 30 bis 60 Minuten liegen können.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Reaktivsysteme auch zur in-line-Herstellung von Laminaten bzw. Verbunden verwendet werden. Hierbei entfällt die Zwischenlagerung. Vielmehr werden nach dem Beschichten und Trocknen des aufgetragenen Reaktivsystems, die Substrate unmittelbar anschließend (in-line) üblicherweise unter Temperatur- (60°C bis 170°C) und Druckeinwirkung flächig miteinander verbunden und das Reaktivsystem gehärtet, vorzugsweise bei etwa 60°C bis 170°C. Es entfällt hier also der Schritt der Zwischenlagerung des beschichteten Substrats (off-line-Verfahren). Sowohl für das in-line- als auch für das off-line-Verfahren gilt selbstverständlich, daß auch Lamine bzw. Verbunde mit mehr als zwei Substraten hergestellt werden können, wobei diese aus unterschiedlichsten Materialien bestehen können. Bei der in-line-Kaschierung kann der Fachmann das Verhältnis der Harze (Ia) und (Ib) untereinander sowie zu der Härterkomponente wie bereits beschrieben so wählen, daß das erfindungsgemäße Reaktivsystem eine etwas höhere Anfangsklebrigkeit aufweist. Dies geht zwar oftmals zu Lasten der Blockfestigkeit, welche jedoch bei dem in-line-Verfahren keine Rolle spielt.

Die erfindungsgemäßen Reaktivsysteme sind also in besonderer Weise geeignet zur Herstellung von mehrschichtigen Verbunden bzw. Laminaten. Die Substrate können dabei Metallfolien, Kunststofffolien, Gewebe, Vliese, Spezialpapiere und/oder Kartons sein. Beispielfhaft seien als Metallfolien Kupfer-, Aluminium-, Blei- und Konstantanfolien aufgeführt. Als Kunststofffolien gut geeignet sind Folien auf Basis von Polyethylenterephthalat (PETP), Polyimid (PI), Polycarbonat (PC), Polyetheretherketon (PEEK) und sogenannte liquid crystal polymers (LCP). Desweiteren sind beispielsweise Gewebe aus PETP oder Polyamid (PA) gut geeignet. Als Vliese können solche aus PETP oder

...

Polyaramid eingesetzt werden. Bei denen Spezialpapieren und Kartons sind solche auf Basis von Polyaramid oder Preßspan ebenfalls gut geeignet.

Erfindungsgemäß beschichtete Kupferfolien ergeben unter Einfluß von Wärme und Druck in der beschriebenen Weise mit anderen flexiblen Substraten wie Kapton^R oder Polyesterfolie Verbunde, die zur Herstellung flexibler, gedruckter Schaltungen geeignet sind. Die derartige Weiterverarbeitung heißsiegelbeschichteter Folien wird als Trockenkaschierung bezeichnet.

Die erfindungsgemäßen Reaktivsysteme ergeben nach thermischer Aushärtung Filme, die in den genannten Laminaten bzw. Verbunden hohe mechanische, thermische und chemische Stabilität aufweisen. Die erfindungsgemäßen Reaktivsysteme sind neben der Herstellung von hochtemperaturbeständigen flexiblen gedruckten Schaltungen auch für die Herstellung von hochtemperaturbeständigen Isoliermaterialien verwendbar. Unter Isoliermaterialien werden hier insbesondere Kabelumwicklungen, Abdeckfolien für Schaltungen und Wicklungen für Spulen verstanden.

Die Erfindung wird im folgenden anhand bevorzugter Ausführungsbeispiele näher erläutert.

B e i s p i e l e

Beispiel 1

Erfindungsgemäßes Reaktivsystem auf wäßriger Basis enthält in dispergierter Form

- 5 GT eines carboxylgruppenhaltigen Polyesterurethans mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 25.000 und einer Säurezahl von $0,7 \pm 0,3$
- 5 GT eines Methylmethacrylat-Butylmethacrylat-Acrylnitril-Copolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 100.000 und einer Säurezahl von $5,5 \pm 0,5$ sowie
- 5 GT eines Epoxids auf Basis Bisphenol-A mit einem Epoxidäquivalent von etwa 500

Die obengenannte Rezeptur ergibt nach der Trocknung bei ca. 120°C blockfeste Filme.

...

Beispiel 2

Erfindungsgemäßes Reaktivsystem auf wäßriger Basis enthält in dispergierter Form

- 31 GT eines carboxylgruppenhaltigen Polyurethans mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 25.000 und einer Säurezahl von $0,7 \pm 0,3$
- 8 GT eines carboxylgruppenhaltigen Polyurethans mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 10.000 und einer Säurezahl von $0,7 \pm 0,3$
- 1 GT eines Methylmethacrylat-Butylmethacrylat-Acrylnitril-Copolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 100.000 und einer Säurezahl von $5,5 \pm 0,5$ sowie
- 5 GT eines Epoxids auf Basis Bisphenol-A mit einem Epoxidäquivalent von etwa 500
- 5 GT eines Epoxids auf Basis Bisphenol-A mit einem Epoxidäquivalent von 170

Dieses Reaktivsystem ergibt nach Trocknung eine Beschichtung mit hoher Anfangsklebrigkeit und eignet sich insbesondere für inline-Kaschierungen.

Die Mengenangaben in Beispiel 1 und 2 beziehen sich auf den jeweiligen Festkörpergehalt. GT = Gewichtsteile

...

Beispiel 3

Auf eine Kupferfolie von 35 μm wurde ein Reaktivsystem nach Beispiel 1 mit einer Dicke von 20 - 25 μm aufgegeben. Nach der Trocknung bei 120°C ergab sich ein 20 μm dicker geschlossener blockfreier Klebstofffilm.

Beispiel 4

Die beschichtete Kupferfolie nach Beispiel 3 wurde gegen eine 23 μm starke Polyethylenterephthalatfolie bei 140°C kaschiert. Beim Test auf Verbundhaftung kam es zum Materialriß. Beim Test auf Temperatur-Stabilität zeigte sich nach 1 Tag bei 155°C weder Delamination noch Blasenbildung. Nach einer halbstündigen Temperung bei 170°C wurde eine Lötbadbeständigkeit über 45 Sekunden bei 230°C festgestellt.

Beispiel 5

Die beschichtete Kupferfolie nach Beispiel 3 wurde gegen eine 50 μm starke Kapton^R-Folie bei 170°C kaschiert. Beim Test auf Verbundhaftung kam es zu Materialriß. Beim Test auf Temperaturstabilität zeigte sich nach einem Tag bei 220°C keine Delamination oder Blasenbildung. Nach einer halbstündigen Temperung bei 170°C wurde eine Lötbadbeständigkeit über 60 Sekunden bei 288°C festgestellt.

...

Beispiel 6

Eine Polyesterfolie wurde mit einem Reaktivsystem gemäß Beispiel 1 beschichtet, getrocknet und anschließend mit einer Polyaramidfolie bei 140°C kaschiert. Der Test auf Verbundhaftung ergab Materialriß. Beim Test auf Temperaturbeständigkeit zeigte sich nach 1 Tag bei 155°C weder Delamination noch Blasenbildung.

Beispiel 7

Eine Polyesterfolie wurde mit einem Reaktivsystem nach Beispiel 1 beschichtet und nach dem Trocknen mit einem Preßspansubstrat heißverpreßt. Auch hier wurde beim Test auf Verbundhaftung Materialriß erhalten. Beim Test auf Temperaturstabilität ergab sich nach einem Tag bei 130°C weder eine Ablösung der Substrate noch eine Blasenbildung.

...

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Zweikomponentige, filmbildungsfähige Reaktivsysteme zum flächigen Verbinden und/oder Beschichten von Substraten, insbesondere für Heißsiegelbeschichtungen, auf Basis wäßriger Dispersionen
 - mindestens eines mit Epoxiden härtbaren Harzes (I) und
 - von Epoxidverbindungen als Härter (II),dadurch gekennzeichnet, daß als härtbares Harz (Ia) Polyurethanpolymere mit gegenüber Epoxiden reaktiven funktionellen Gruppen und gewünschtenfalls weitere Harze enthalten sind.
2. Zweikomponentige Reaktivsysteme nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als weiteres härtbares Harz (Ib) wäßrige Dispersionen von Acrylat- und/oder Methacrylat-Homo- oder -Copolymeren mit Carboxyl- und/oder Methylohlgruppen enthalten sind.
3. Zweikomponentige Reaktivsysteme nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der härtbaren Harze (Ia) zu (Ib) im Bereich von 100 : 0 bis 20 : 80, insbesondere im Bereich von 98 : 2 bis 50 : 50, liegt.
4. Zweikomponentige Reaktivsysteme nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von härtbarem Harz (I) zu Härter (II) im Bereich von 1 : 5 bis 10 : 1, bevorzugt im Bereich 1 : 1 bis 5 : 1, liegt.
5. Zweikomponentige Reaktivsysteme nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die den gegenüber Epoxiden reaktiven funktionellen Gruppen der Polyurethanpolymere Amino-, Carboxyl- und/oder Hydroxylgruppen, insbesondere Carboxylgruppen, sind.

...

6. Zweikomponentige Reaktivsysteme nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethanpolymeren ein mittleres Molekulargewicht von 7.000 bis 50.000, insbesondere von 10.000 bis 30.000, aufweisen.
7. Zweikomponentige Reaktivsysteme nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethanpolymere jeweils mindestens im Mittel zwei gegenüber Epoxiden reaktive funktionelle Gruppen enthalten.
8. Zweikomponentige Reaktivsysteme nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe von Säurezahl, OH-Zahl und Aminzahl der Polyurethanpolymeren im Mittel 0,1 bis 40, insbesondere 0,3 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 5, beträgt.
9. Zweikomponentige Reaktivsysteme nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Acrylat- und/oder Methacrylat-Homo- und/oder -Copolymeren ein mittleres Molekulargewicht von 50.000 bis 300.000 aufweisen.
10. Zweikomponentige Reaktivsysteme nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Acrylat- und/oder Methacrylat-Homo- und/oder -Copolymeren eine Summe von Säurezahl und OH-Zahl im Bereich von 1 bis 40, insbesondere 3 bis 15, vorzugsweise 4 bis 10, aufweist.
11. Zweikomponentige Reaktivsysteme nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidverbindungen ein Epoxidäquivalent im Bereich von 100 bis 4.000, insbesondere 150 bis 600, aufweisen.

...

12. Zweikomponentige Reaktivsysteme nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest überwiegend Epoxidverbindungen auf Basis Bisphenol-A, Novolak und/oder heterocyclische Epoxide enthalten sind.
13. Zweikomponentige Reaktivsysteme nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben den Dispersionen von Harz (I) und Härter (II) aus üblichen Zusatzstoffen wie Katalysatoren, Haftvermittler, Lösungsmittel, Benetzungsvermittler, Entschäumer, Weichmacher bis zu einer Gesamtmenge von 30 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfestkörpergehalt des Reaktivsystems, bestehen.
14. Verfahren zur Herstellung eines, mit einem bei Raumtemperatur blockfesten, hitzereaktivierbaren, klebstoffbeschichteten Substrats, dadurch gekennzeichnet, daß ein Reaktivsystem nach Ansprüchen 1 bis 13 nach innigem Vermischen der Dispersionen von Harzen (I) und Härter (II) auf das Substrat durch Walzen, Sprühen, Streichen, Rakeln oder Tauchen aufgetragen und anschließend bei maximal 120°C getrocknet wird.
15. Verfahren zur Herstellung von Laminaten, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktivsystem nach Ansprüchen 1 bis 13 auf mindestens eines der zu verbindenden Substrate aufgetragen wird, diese unmittelbar anschließend flächig miteinander verbunden werden und die Härtung bei etwa 60°C bis 170°C erfolgt.
16. Verfahren zur Herstellung von Laminaten, dadurch gekennzeichnet, daß nach Anspruch 14 hergestellte beschichtete Substrate mit mindestens einem weiteren Substrat durch Reaktivierung und anschließende Aushärtung der Beschichtung bei etwa 100°C bis 170°C flächig miteinander verbunden werden.

- 20 -

17. Verwendung der Reaktivsysteme nach Ansprüchen 1 bis 13 zur Herstellung von mehrschichtigen Verbunden aus Metallfolien, Kunststofffolien, Geweben, Vliesen, Spezialpapieren und/oder Kartons.
18. Verwendung der Reaktivsysteme nach Ansprüchen 1 bis 13 zur Herstellung von hochtemperaturbeständigen flexiblen gedruckten Schaltungen und Elektroisoliermaterialien wie Kabelumwicklungen, Abdeckfolien für Schaltungen und Wicklungen für Spulen.

...

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/00861

| I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. Cl. ⁵ C 09 J 175/04 C 09 D 175/04 C 09 J 163/00 C 09 D 163/00 H 01 B 3/30 H 01 B 3/40 // C 09 J 175/04 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|-------------------------------------|--|---|---|------------------------------------|--|------------|---|--|-------------------|---|---|-----|---|---|-----------------|-----|--|--|
| II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">Minimum Documentation Searched ⁷</div> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 25%; border-bottom: 1px solid black;">Classification System</th> <th style="border-bottom: 1px solid black;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">Int. Cl.⁵</td> <td style="padding: 5px;">C 09 J C 09 D C 08 L C 08 G H 01 B</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸</div> | | | Classification System | Classification Symbols | Int. Cl. ⁵ | C 09 J C 09 D C 08 L C 08 G H 01 B | | | | | | | | | | | | | | |
| Classification System | Classification Symbols | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Int. Cl. ⁵ | C 09 J C 09 D C 08 L C 08 G H 01 B | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; border-bottom: 1px solid black;">Category [*]</th> <th style="width: 70%; border-bottom: 1px solid black;">Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th style="width: 20%; border-bottom: 1px solid black;">Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">US-A-3 971 745 (R.C. CARLSON et al.) 27 July 1976, see claims 1-4; column 1, line 59 - column 2, line 48; column 5, lines 3-10; column 7, lines 5-20; column 8, lines 9-27 ---</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-7, 12-14</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">EP-A-0 000 568 (BAYER) 7 February 1979, see claims 1,3,4; page 4, line 3 - page 5, line 5; page 22, lines 15-25; page 23, line 26 - page 24, line 14 ---</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1,2,5-7, 12-14</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">US-A-4 772 643 (G.D. ERNST et al.) 20 September 1988, see claims 1-4; abstract ---</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1,5</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">EP-A-0 126 297 (TEXTRON INC.) 28 November 1984, see claims 1-8,11,12; page 6, paragraph 2; page 10, paragraph 2; page 12, paragraph 1; page 14, paragraph 1; example 1 ---</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1,5-7, 11-17</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: right; padding: 5px;">./.</td> <td></td> </tr> </table> | | | Category [*] | Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹² | Relevant to Claim No. ¹³ | X | US-A-3 971 745 (R.C. CARLSON et al.) 27 July 1976, see claims 1-4; column 1, line 59 - column 2, line 48; column 5, lines 3-10; column 7, lines 5-20; column 8, lines 9-27 --- | 1-7, 12-14 | X | EP-A-0 000 568 (BAYER) 7 February 1979, see claims 1,3,4; page 4, line 3 - page 5, line 5; page 22, lines 15-25; page 23, line 26 - page 24, line 14 --- | 1,2,5-7, 12-14 | X | US-A-4 772 643 (G.D. ERNST et al.) 20 September 1988, see claims 1-4; abstract --- | 1,5 | X | EP-A-0 126 297 (TEXTRON INC.) 28 November 1984, see claims 1-8,11,12; page 6, paragraph 2; page 10, paragraph 2; page 12, paragraph 1; page 14, paragraph 1; example 1 --- | 1,5-7, 11-17 | ./. | | |
| Category [*] | Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹² | Relevant to Claim No. ¹³ | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| X | US-A-3 971 745 (R.C. CARLSON et al.) 27 July 1976, see claims 1-4; column 1, line 59 - column 2, line 48; column 5, lines 3-10; column 7, lines 5-20; column 8, lines 9-27 --- | 1-7, 12-14 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| X | EP-A-0 000 568 (BAYER) 7 February 1979, see claims 1,3,4; page 4, line 3 - page 5, line 5; page 22, lines 15-25; page 23, line 26 - page 24, line 14 --- | 1,2,5-7, 12-14 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| X | US-A-4 772 643 (G.D. ERNST et al.) 20 September 1988, see claims 1-4; abstract --- | 1,5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| X | EP-A-0 126 297 (TEXTRON INC.) 28 November 1984, see claims 1-8,11,12; page 6, paragraph 2; page 10, paragraph 2; page 12, paragraph 1; page 14, paragraph 1; example 1 --- | 1,5-7, 11-17 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ./. | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"Δ" document member of the same patent family</p> </div> </div> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| IV. CERTIFICATION <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;"> Date of the Actual Completion of the International Search <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; text-align: center;">26 July 1991 (26.07.91)</div> </td> <td style="width: 50%; border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;"> Date of Mailing of this International Search Report <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; text-align: center;">26 September 1991 (26.09.91)</div> </td> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;"> International Searching Authority <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; text-align: center;">European Patent Office</div> </td> <td style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;"> Signature of Authorized Officer </td> </tr> </table> | | | Date of the Actual Completion of the International Search <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; text-align: center;">26 July 1991 (26.07.91)</div> | Date of Mailing of this International Search Report <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; text-align: center;">26 September 1991 (26.09.91)</div> | International Searching Authority <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; text-align: center;">European Patent Office</div> | Signature of Authorized Officer | | | | | | | | | | | | | | |
| Date of the Actual Completion of the International Search <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; text-align: center;">26 July 1991 (26.07.91)</div> | Date of Mailing of this International Search Report <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; text-align: center;">26 September 1991 (26.09.91)</div> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| International Searching Authority <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; text-align: center;">European Patent Office</div> | Signature of Authorized Officer | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

| III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET) | | |
|--|--|----------------------|
| Category * | Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to Claim No |
| X | EP-A-0 201 715 (TEIJIN LTD) 20 November 1986, see claims 1,5-9,13; column 5, line 21 - column 8, line 25; column 13, lines 24-33 | 1,5 |
| A | US-A-3 663 652 (J.ALLISTER) 16 May 1972, see claim 1; column 4, line 5 - column 5, line 64 | 1,5,12-15,17 |
| A | GB-A-2 019 425 (DU PONT) 21 October 1979, see claims 1,2; page 3, lines 25-42; page 4, lines 40-54 | 1 |
| X,P | WO-A-9 006 330 (CHEMISCHEFABRIK STOCKHAUSEN) 14 June 1990, see abstract; claims 1,7,10-21; page 11, paragraph 3; page 12, paragraph 4; page 16, paragraph 4 | 1,5,14-17 |

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9100861
SA 47043

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 12/09/91. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US-A- 3971745 | 27-07-76 | None | |
| EP-A- 0000568 | 07-02-79 | DE-A- 2734576 | 08-02-79 |
| | | JP-A- 54026897 | 28-02-79 |
| | | US-A- 4240942 | 23-12-80 |
| US-A- 4772643 | 20-09-88 | EP-A- 0319841 | 14-06-89 |
| | | JP-A- 2001776 | 08-01-90 |
| | | US-A- 4861825 | 29-08-89 |
| EP-A- 0126297 | 28-11-84 | US-A- 4540633 | 10-09-85 |
| | | CA-A- 1254692 | 23-05-89 |
| | | DE-A- 3466889 | 26-11-87 |
| | | JP-A- 59223776 | 15-12-84 |
| EP-A- 0201715 | 20-11-86 | JP-A- 62162544 | 18-07-87 |
| | | JP-B- 1019343 | 11-04-89 |
| | | JP-A- 61233540 | 17-10-86 |
| | | JP-B- 1024630 | 12-05-89 |
| | | JP-A- 62007548 | 14-01-87 |
| | | US-A- 4755337 | 05-07-88 |
| US-A- 3663652 | 16-05-72 | CA-A- 993137 | 13-07-76 |
| | | CH-A- 549615 | 31-05-74 |
| | | DE-A- 2153338 | 04-05-72 |
| | | FR-A, B 2111860 | 09-06-72 |
| | | GB-A- 1344662 | 23-01-74 |
| GB-A- 2019425 | 31-10-79 | DE-A, C 2916598 | 31-10-79 |
| | | FR-A, B 2424294 | 23-11-79 |
| | | JP-A- 54163998 | 27-12-79 |
| | | JP-B- 62056172 | 24-11-87 |
| | | JP-A- 63046283 | 27-02-88 |
| | | NL-A- 7903174 | 26-10-79 |
| | | US-A- 4267288 | 12-05-81 |
| WO-A- 9006330 | 14-06-90 | DE-A- 3839940 | 31-05-90 |
| | | DE-A- 3903796 | 16-08-90 |
| | | EP-A- 0445192 | 11-09-91 |

EPO FORM 10479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen **PCT/EP 91/00861**

| | | |
|---|---|--|
| I. KLASSEIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ | | |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC | | |
| Int. Cl. 5 | C 09 J 175/04 | C 09 D 175/04 |
| C 09 D 163/00 | H 01 B 3/30 | H 01 B 3/40 |
| C 09 J 163/00 //(C 09 J 175/04 | | |
| II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE | | |
| Recherchierte Mindestprüfstoff ⁷ | | |
| Klassifikationssystem | Klassifikationssymbole | |
| Int. Cl. 5 | C 09 J C 08 G | C 09 D H 01 B |
| C 08 L | | |
| Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸ | | |
| | | |
| III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹ | | |
| Art. ⁶ | Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹² | Betr. Anspruch Nr. ¹³ |
| X | US-A-3 971 745 (R.C. CARLSON et al.) 27. Juli 1976, siehe Ansprüche 1-4; Spalte 1, Zeile 59 - Spalte 2, Zeile 48; Spalte 5, Zeilen 3-10; Spalte 7, Zeilen 5-20; Spalte 8, Zeilen 9-27 --- | 1-7, 12-14 |
| X | EP-A-0 000 568 (BAYER) 7. Februar 1979, siehe Ansprüche 1,3,4; Seite 4, Zeile 3 - Seite 5, Zeile 5; Seite 22, Zeilen 15-25; Seite 23, Zeile 26 - Seite 24, Zeile 14 --- | 1,2,5-7, 12-14 |
| X | US-A-4 772 643 (G.D. ERNST et al.) 20. September 1988, siehe Ansprüche 1-4; Zusammenfassung --- | 1,5 |
| -/- | | |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div> | | |
| IV. BESCHEINIGUNG | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts |
| 26-07-1991 | | 26. 09. 91 |
| Internationale Recherchenbehörde | | Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten |
| EUROPAISCHES PATENTAMT | | Falk Heck |

| III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2) | | |
|--|--|--------------------|
| Art * | Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | EP-A-0 126 297 (TEXTRON INC.) 28. November 1984, siehe Ansprüche 1-8, 11, 12; Seite 6, Absatz 2; Seite 10, Absatz 2; Seite 12, Absatz 1; Seite 14, Absatz 1; Beispiel 1 --- | 1, 5-7, 11-17 |
| X | EP-A-0 201 715 (TEIJIN LTD) 20. November 1986, siehe Ansprüche 1, 5-9, 13; Spalte 5, Zeile 21 - Spalte 8, Zeile 25; Spalte 13, Zeilen 24-33 --- | 1, 5 |
| A | US-A-3 663 652 (J. ALLISTER) 16. Mai 1972, siehe Anspruch 1; Spalte 4, Zeile 5 - Spalte 5, Zeile 64 --- | 1, 5, 12-15, 17 |
| A | GB-A-2 019 425 (DU PONT) 21. Oktober 1979, siehe Ansprüche 1, 2; Seite 3, Zeilen 25-42; Seite 4, Zeilen 40-54 --- | 1 |
| X, P | WO-A-9 006 330 (CHEMISCHEFABRIK STOCKHAUSEN) 14. Juni 1990, siehe Zusammenfassung; Ansprüche 1, 7, 10-21; Seite 11, Absatz 3; Seite 12, Absatz 4; Seite 16, Absatz 4 ----- | 1, 5, 14-17 |

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9100861

SA 47043

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 12/09/91

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US-A- 3971745 | 27-07-76 | Keine | |
| EP-A- 0000568 | 07-02-79 | DE-A- 2734576 | 08-02-79 |
| | | JP-A- 54026897 | 28-02-79 |
| | | US-A- 4240942 | 23-12-80 |
| US-A- 4772643 | 20-09-88 | EP-A- 0319841 | 14-06-89 |
| | | JP-A- 2001776 | 08-01-90 |
| | | US-A- 4861825 | 29-08-89 |
| EP-A- 0126297 | 28-11-84 | US-A- 4540633 | 10-09-85 |
| | | CA-A- 1254692 | 23-05-89 |
| | | DE-A- 3466889 | 26-11-87 |
| | | JP-A- 59223776 | 15-12-84 |
| EP-A- 0201715 | 20-11-86 | JP-A- 62162544 | 18-07-87 |
| | | JP-B- 1019343 | 11-04-89 |
| | | JP-A- 61233540 | 17-10-86 |
| | | JP-B- 1024630 | 12-05-89 |
| | | JP-A- 62007548 | 14-01-87 |
| | | US-A- 4755337 | 05-07-88 |
| US-A- 3663652 | 16-05-72 | CA-A- 993137 | 13-07-76 |
| | | CH-A- 549615 | 31-05-74 |
| | | DE-A- 2153338 | 04-05-72 |
| | | FR-A, B 2111860 | 09-06-72 |
| | | GB-A- 1344662 | 23-01-74 |
| GB-A- 2019425 | 31-10-79 | DE-A, C 2916598 | 31-10-79 |
| | | FR-A, B 2424294 | 23-11-79 |
| | | JP-A- 54163998 | 27-12-79 |
| | | JP-B- 62056172 | 24-11-87 |
| | | JP-A- 63046283 | 27-02-88 |
| | | NL-A- 7903174 | 26-10-79 |
| | | US-A- 4267288 | 12-05-81 |
| WO-A- 9006330 | 14-06-90 | DE-A- 3839940 | 31-05-90 |
| | | DE-A- 3903796 | 16-08-90 |
| | | EP-A- 0445192 | 11-09-91 |

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82